



(11) Numéro de publication : **0 498 689 A1**

10

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(21) Numéro de dépôt : **92400181.1**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> : **C09K 11/81, C01B 25/45**

(22) Date de dépôt : **24.01.92**

(30) Priorité : **04.02.91 FR 9101215**

(43) Date de publication de la demande :  
**12.08.92 Bulletin 92/33**

(84) Etats contractants désignés :  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL PT SE**

(71) Demandeur : **RHONE-POULENC CHIMIE**  
**25, quai Paul Doumer**  
**F-92408 Courbevoie Cédex (FR)**

(72) Inventeur : **Collin, Marie-Pierre**  
**17, Rue d'Ormesson, Bât. F1**  
**F-93800 Epinay/Seine (FR)**  
Inventeur : **Le Govic, Anne-Marie**  
**122-124, Quai de Jemmape**  
**F-75010 Paris (FR)**  
Inventeur : **Huguenin, Denis**  
**19, rue Collanges**  
**F-92300 Levallois (FR)**

(74) Mandataire : **Dubruc, Philippe et al**  
**RHONE-POULENC CHIMIE Service Brevets**  
**Chimie 25, quai Paul-Doumer**  
**F-92408 Courbevoie Cédex (FR)**

(54) **Phosphate mixte de lanthane, terbium et cerium, procédé de fabrication de celui-ci.**

(57) La présente invention concerne un phosphate de lanthane, cérium et terbium (LaCeTb) et un procédé de fabrication de celui-ci.

Les phosphates de LaCeTb de l'invention présentent une teneur en Cérium IV et/ou terbium IV très faible même après calcination sous air à une température supérieure à 500°C. Ces phosphates de LaCeTb utile en luminescence comme luminophore vert, sont préparés par précipitation sous forme de phosphate à partir de nitrates de lanthane, cérium et terbium.

**EP 0 498 689 A1**

La présente invention concerne les phosphates mixte de terres rares utiles notamment pour la fabrication de luminophore.

Elle se rapporte plus particulièrement à un phosphate mixte de lanthane, cérium et terbium utile notamment comme précurseur de luminophore vert et un procédé de fabrication de celui-ci.

Dés 1970, il a été découvert que des phosphates mixtes de terres rares et notamment de lanthane, cérium et terbium présentent une propriété de luminescence intéressante. Ainsi, il a été développé de nombreux phosphates de lanthane, cérium, terbium, appelés également "phosphates de LaCeTb" avec différentes concentrations en lanthane, cérium et terbium, et des procédés de fabrication de ceux-ci.

Il a également été proposé des procédés de fabrication de ceux-ci qui peuvent être classés en deux grandes catégories :

- procédés par "voie sèche"
- et procédés par "voie humide".

Les procédés par voie sèche, notamment décrit dans les brevets **JP 62007785**, **WO 8204438**, **JP 62089790**, **JP 59179578**, **JP 62000579** consistent à former un mélange des oxydes de terres rares ou à prendre un oxyde mixte de terres rares et à réaliser une phosphatation de ce mélange ou oxyde mixte par calcination en présence de phosphate diammonique.

Les procédés par "voie humide" notamment décrits dans les brevets **JP 57023674**, **JP 60090287** et **JP 62218477** consistent en une synthèse directe d'un phosphate mixte des terres rares ou d'un mélange des phosphates de terres rares par attaque d'un composé solide (carbonate, oxyde) par  $H_3PO_4$  pour précipiter les phosphates.

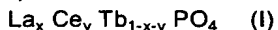
Le brevet américain 3507804 décrit un procédé de fabrication de phosphate double lanthane terbium par précipitation du phosphate à partir d'une solution de nitrates de terres rares et addition d'acide phosphorique. Toutefois, le ou les phosphates obtenus sont très difficiles à filtrer.

Ces différents procédés conduisent à des phosphates mixtes nécessitant, pour leur application en luminescence, un traitement thermique à haute température, environ 1200°C, sous atmosphère réductrice. En effet, pour que le phosphate de LaCeTb soit un luminophore vert, il faut que le cérium et le terbium soient à l'état d'oxydation 3+.

En outre, il est nécessaire que le rendement de la phosphatation soit proche de 100 % pour obtenir un luminophore le plus pur possible et pour obtenir une efficacité maximale d'émission, ce qui requiert de nombreuses précautions et un traitement relativement long dans le cas des procédés par "voie sèche".

L'invention a notamment pour but de remédier à ces inconvénients en proposant un phosphate mixte de terres rares (lanthane, cérium, terbium) qui peut être transformé en luminophore vert par calcination à haute température sous atmosphère non réductrice, et un procédé de fabrication de ce phosphate mixte par voie humide conduisant à un phosphate mixte de terres rares à pureté élevée.

A cet effet, l'invention propose un phosphate mixte de lanthane cérium terbium de formule générale :



dans laquelle :

$y+x$  est supérieur à 0,8, et

$x$  est compris entre 0,4 et 0,6

Ce phosphate se caractérise en ce qu'il présente une concentration en cérium IV et terbium IV très faible après calcination à une température supérieure à 500°C, sous air.

Cette faible proportion est démontrée par un test de colorimétrie consistant à déterminer les coordonnées caractéristiques de la couleur du corps dans le système CIE 1976 ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) définis par la Commission Internationale d'Eclairage, et répertorié dans le Recueil de normes française (AFNOR) couleur colorimétrique n° X08-012 (1983). Ces coordonnées sont déterminées au moyen d'un colorimètre commercialisé par la Société Pacific Scientific.

Ainsi, les phosphates de LaCeTb de l'invention présentent après calcination à 700°C sous air, une clarté, représentée par la coordonnée  $L^*$ , supérieure à 98 % et avantageusement comprise entre 99 et 99,9 %.

Cette coordonnée  $L^*$  permet de mesurer la couleur blanche du produit qui est directement reliée à la présence d'espèces colorées dans le produit tels que du cérium et/ou terbium à l'état d'oxydation 4+.

Les produits de l'invention présentent également des coordonnées de couleur  $A^*$ ,  $b^*$  comprises entre -0,5 et 0,5 environ, de préférence entre - 0,25 et 0,50.

Ces valeurs excellentes de clarté  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  sont obtenus également pour des températures de calcination comprises entre 700° et 900°C. Ceci montre une exceptionnelle stabilité du composé de l'invention en atmosphère non réductrice.

Il est également possible d'apprécier la présence ou l'absence du cérium et/ou terbium à l'état d'oxydation 4+, par une analyse de surface des produits par la technique X.P.S. décrite, notamment, dans la publication PRALINE et COLL. Journal of Electron Spectroscopy and related phenomena, 21 (1980) P. 17 à 30 et 31 à

46.

Ainsi, les produits de l'invention présentent, dans la gamme d'énergie correspondant aux électrons 3D du Cérium, deux doublets caractéristiques de l'état d'oxydation 3+ et l'absence de satellite, situé à 32,7 V du premier pic, caractéristique d'un degré d'oxydation 4+.

5 Le phosphate mixte de l'invention présente des atomes de cérium et terbium stabilisés à l'état d'oxydation 3+, permettant d'utiliser lors de la calcination une atmosphère quelconque. Comme, le cérium et le terbium se trouvent à l'état 3+, le phosphate mixte de l'invention permettra d'obtenir des luminophores verts, à propriété de luminescence élevée.

10 Par ailleurs, l'invention a également pour objet un phosphate mixte de lanthane, cérium, terbium de formule générale (I) décrite ci-dessus, pouvant contenir avant calcination à une température supérieure à 500°C au plus 5 % en poids d'ions ammonium, avantageusement inférieur à 2 %.

Ces ions ammonium sont éliminés par décomposition thermique ou évaporation, au cours de la calcination du produit.

15 Les phosphates mixtes de l'invention présente une surface spécifique supérieure à 50 m<sup>2</sup>/g après traitement thermique à une température inférieure à 300°C.

Cette surface spécifique, mesurée par la méthode dite B.E.T. qui est déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER-EMMETT-TELLER décrite dans la périodique "The Journal of American Society" 60,309 (1938), est avantageusement comprise entre 50 m<sup>2</sup>/g et 100 m<sup>2</sup>/g.

20 Le phosphate mixte de l'invention peut également comprendre des additifs comme d'autres terres rares ou éléments métalliques.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication des phosphates mixtes de lanthane, cérium et terbium décrits ci-dessus.

25 Ce procédé consiste à mélanger une solution de sels solubles de lanthane, cérium et terbium avec des ions phosphates et à contrôler le pH du milieu de précipitation à une valeur de pH supérieure ou égale à 2, à filtrer et laver le précipité et éventuellement le sécher pour obtenir un phosphate mixte de formule générale (I), pouvant contenir des groupements ammonium absorbés. Ce phosphate mixte peut être ensuite calciné à une température supérieure à 500°C et sous une atmosphère quelconque pour donner le composé de formule générale (I).

30 Selon l'invention, le précipité est maintenu dans le milieu de précipitation, après la fin du mélange, pendant une durée comprise entre 15mn environ et 10 heures environ, quand le pH du milieu de précipitation est compris entre 2 et 6 environ. Ce maintien généralement appelé "Mûrissement" permet un réarrangement des espèces précipitées. Ainsi, le produit obtenu est filtrable.

35 Bien que le précipité obtenu quand le pH du milieu de précipitation est contrôlé à une valeur supérieure à 6, soit filtrable, cette filtrabilité peut être améliorée par un mûrissement du précipité équivalent à celui mis en oeuvre quand le pH du milieu de précipitation est compris entre 2 et 6.

Cette étape de mûrissement peut être réalisée à une température quelconque, par exemple à une température comprise entre 15°C et 100°C, avantageusement à la température de précipitation, avec de préférence une agitation. Le pH du milieu peut être contrôlé ou on peut le laisser évoluer librement.

40 Par "pH contrôlé", on entend un maintien du pH à une certaine valeur, par addition de composés basiques ou acides ou d'une solution tampon. Le pH du milieu variera ainsi d'environ une unité pH autour de la valeur de consigne fixée.

Dans la présente invention, ce contrôle du pH est avantageusement réalisé par addition d'un composé basique comme cela sera expliqué ci-dessous.

45 Le produit filtré peut être notamment séché par des procédés mettant en oeuvre une pulvérisation et séchage des gouttes, telle que la technique d'atomisation. Ainsi, il est possible d'obtenir un produit présentant des grains de diamètre moyen avantageusement compris entre 1 µm et 10 µm environ avec une répartition granulométrique resserrée.

50 Ainsi, le procédé de synthèse de phosphate mixte de l'invention permet de réaliser la calcination de ce produit sous atmosphère quelconque, c'est à dire sous atmosphère réductrice ou non réductrice, et même oxydante. Le produit calciné obtenu contiendra du cérium et du terbium à l'état d'oxydation 3+, le cérium et le terbium à l'état d'oxydation 4+ n'étant présents qu'à l'état de traces, ou totalement absents.

La solution de sels de lanthane, terbium et cérium peut comprendre d'autres sels métalliques comme par exemple des sels d'autres terres rares, pour obtenir des phosphates de LaCeTb dopés avec d'autres éléments.

55 Le contrôle du pH du milieu de précipitation peut être réalisée, par l'addition d'un composé lors du mélange de la solution des ions terres rares et du composé phosphate. Généralement, ce composé est un composé basique.

Ainsi, si le phosphate est ajouté dans la solution de terres rares, le composé basique est ajouté simulta-

nément avec celui-ci pour contrôler le pH à une valeur supérieure à 2.

De même, quand la solution de composés de terres rares est ajoutée dans une solution de phosphate, le composé basique est ajouté simultanément pour contrôler le pH à une valeur supérieure à 2, et avantageusement constante.

5 Ce contrôle du pH à une valeur supérieure à 2 et avantageusement comprise entre 2 et 10 permet d'obtenir un précipité de phosphate de LaCeTb, non gélifiqueux et filtrable, avec ou sans étape de mûrissement, selon le domaine de pH.

La précipitation est réalisée de préférence en milieu aqueux à une température qui n'est pas critique et qui est comprise, avantageusement, entre la température ambiante (15°C - 25°C) et 100°C.

10 Les concentrations des sels de terres rares ne sont pas critiques. Ainsi, la concentration totale en terres rares exprimée en oxyde de terres rares peut être comprise entre 0,01 mole/l et 2 mole/l.

Les sels de terres rares convenables pour l'invention sont notamment les sels solubles en milieu aqueux comme par exemple, les nitrates, chlorures, acétates, carboxylates, ou un mélange de ceux-ci.

15 Les ions phosphates mélangés avec la solution de terres rares sont apportés par des composés purs ou en solution comme par exemple, l'acide phosphorique, les phosphates alcalins ou d'autres éléments métalliques donnant avec les anions associés aux terres rares un composé soluble.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, les ions phosphates sont ajoutés sous forme de phosphate d'ammonium car le cation ammonium se décomposera lors de la calcination permettant ainsi d'obtenir un phosphate mixte de grande pureté.

20 Parmi les phosphates d'ammonium, le phosphate diammonique ou monoammonique, sont les composés préférés de l'invention.

Les ions phosphates sont ajoutés de manière à obtenir un rapport molaire  $PO_4^{3-}/TR$  supérieur à 1 et avantageusement compris entre 1,1 et 3.

25 Comme composé basique convenable pour l'invention on peut citer, à titre d'exemple, les hydroxydes métalliques ou l'hydroxyde d'ammonium, ou tout autre composé basique dont les espèces le constituant ne formeront aucun précipité lors de l'addition dans le milieu réactionnel, par combinaison avec une des espèces contenues dans ce milieu, et permettant un contrôle du pH du milieu de précipitation.

30 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, ce composé basique est avantageusement un composé facilement éliminable soit avec la phase liquide du milieu réactionnel et lavage du précipité, soit par décomposition thermique lors de la calcination du phosphate mixte.

Ainsi, le composé basique préféré de l'invention est l'ammoniac, avantageusement sous forme de solution aqueuse.

35 Les phosphates mixtes de Lanthane, Cérium et Terbium de l'invention ont une propriété de luminescence après avoir subi un traitement thermique, généralement supérieur à 500°C et avantageusement compris entre 700°C et 1000°C.

Toutefois, ces propriétés de luminescence peuvent être encore améliorées par un traitement thermique avec des "flux", ces traitements étant classiquement utilisés dans les procédés d'élaboration des luminophores.

Ils permettent, entre autre, une adaptation du luminophore à l'utilisation souhaitée.

Ces luminophores, à base de phosphates de LaCeTb sont notamment utilisés dans le domaine des lampes.

40 D'autres détails et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples ci-dessous donnés uniquement à titre indicatif.

### Exemple 1

45 Dans une solution de phosphate monoammonique portée à 80°C est ajoutée une solution de nitrate de terres rares contenant en concentration globale de terres rares 0,2 mole/l se décomposant en : 0,112 mole/l de La  $(NO_3)_3$ , 0,062 mole/l de Ce  $(NO_3)_3$  et 0,026 mole/l de Tb  $(NO_3)_3$ .

Le rapport molaire  $PO_4^{3-}/TR$  est de 1,5. Le pH au cours de la précipitation est régulé à 2 par addition d'ammoniac.

50 Le milieu réactionnel subit un mûrissement de 4 heures à 80°C.

Le précipité est ensuite récupéré par filtration et lavage à l'eau.

Le produit récupéré est une poudre blanche dont les caractéristiques sont les suivantes (après séchage à 110°C) :

– spectre X (voir figure 1)

55 – surface spécifique : 65 m<sup>2</sup>/g mesurée à 200°C.

– teneur en ions  $NH_4^+$  : 1 % poids

Le produit a comme formule  $La_{0,56} Ce_{0,31} Tb_{0,13} PO_4$

Cette poudre est soumise à un traitement thermique à 900°C sous air. L'analyse aux rayons X montre que

le produit est un orthophosphate de LaCeTb de structure cristalline monoclinique. Ce produit est constitué d'agréats compacts d'environ 250 nm formés par l'agrégation de cristallites élémentaires de taille comprise entre 20 et 150 nm.

## Exemple 2

A une solution aqueuse contenant 0,50 mole/l de nitrates de terres rares, on ajoute une solution de phosphate diammonique pour obtenir un rapport molaire  $\text{PO}_4^{3-}/\text{TR}$  égal à 1,5. Cette réaction est réalisée à 25°C. Le pH du milieu de précipitation est régulé à 8,4 par addition d'ammoniaque.

Après récupération du précipité, lavage et séchage, le produit obtenu présente des caractéristiques physico-chimiques semblables à celles décrites dans l'exemple 1. Le produit calciné à 900°C sous air est évalué en luminescence.

## Exemple 3

Cet exemple est identique à celui décrit dans l'exemple 1, mais la solution de nitrates terres rares a une concentration de 2 mole/l.

La morphologie du produit obtenu est analogue à celle de l'essai 1 avec des tailles de cristallites comprises entre 80 et 200 nm.

## Test de luminescence

Les phosphates de LaCeTb obtenus selon le procédé de l'invention sont analysés pour déterminer leur propriété de luminescence.

La luminescence est déterminée au moyen d'un spectomètre "BENTHAM"® permettant d'obtenir un spectre d'émission de l'échantillon excité avec une lampe à vapeur de mercure basse pression, sous une longueur d'onde de 254 nm. Le calcul de l'intégrale des intensités d'émission entre deux longueurs d'ondes est appelée "Brillance".

Ces deux longueurs d'ondes sont 540 et 560 nm.

Les résultats obtenus, après traitement thermique des phosphates de LaCeTb des exemples 1 à 3 à une température de 900°C pendant 8 heures sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

ESSAI	1	2	3
Brillance ( ua )	111	122	147

## Test de colorimétrie

Le phosphate de LaCeTb de l'exemple 1 après calcination à 700°C pendant 8 heures est testé dans le colorimètre décrit ci-dessus selon la procédure indiquée dans la norme française AFNOR n° X08-012 de 1983.

Les coordonnées  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  du système CIE ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) sont déterminées et ont les valeurs suivantes :

$$L^* = 99,0 \%$$

$$a^* = -0,1 \%$$

$$b^* = -0,1 \%$$

Pour le même produit calciné à 900°C pendant 8 heures, les résultats sont les suivants :

$$L^* = 99,4 \%$$

$$a^* = -0,1 \%$$

$$b^* = +0,4 \%$$

## Revendications

## 1- Phosphate mixte de Lanthane, Cerium et terbium de formule générale (I)



5 dans laquelle x est compris entre 0,4 et 0,6 et x + y est supérieur à 0,8 caractérisé en ce que la clarté (L\*) du phosphate mesurée par colorimétrie est supérieur à 98 %, après calcination à une température supérieure à 700°C sous air.

2- Phosphate selon la revendication 1, caractérisé en ce que, après calcination à 700°C pendant 8 heures sous air, il présente des coordonnées L\* supérieure à 98 %, des coordonnées a\* et b\* comprises entre - 0,5 et 0,5 %, dans le système CIE 1976 (L\*, a\*, b\*) selon la norme AFNOR X08-012.

10 3- Phosphate selon la revendication 2, caractérisé en ce que la coordonnée L\* est comprise entre 99 et 99,9 %.

4- Phosphate selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que les coordonnées a\* et b\* sont comprises entre - 0,25 et 0,5 %.

15 5- Phosphate selon la revendication 1, caractérisé en ce que, après calcination à une température comprise entre 700°C et 900°C pendant 8 heures sous air, il présente des coordonnées L\* supérieure à 98 % et des coordonnées a\* et b\* comprises entre - 0,5 et 0,5 % dans le système CIE 1976 (L\*, a\*, b\*) selon la norme AFNOR X08-012.

20 6- Phosphate selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce qu'il contient au plus 5 % en poids de groupements ammonium avant calcination à une température supérieure à 500°C.

7- Phosphate mixte selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce qu'il présente une surface spécifique supérieure à 50 m<sup>2</sup>/g après traitement thermique à une température inférieure à 300°C.

8- Phosphate mixte selon la revendication 7, caractérisé en ce que la surface spécifique précitée est comprise entre 50 m<sup>2</sup>/g et 100 m<sup>2</sup>/g.

25 9- Procédé de fabrication d'un phosphate mixte de Lanthane, Cérium et Terbium, selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il consiste à mélanger une solution de sels solubles de lanthane, cérium et terbium avec des ions phosphates, avec contrôle du pH du milieu de précipitation à une valeur supérieure à 2, le précipité étant maintenu dans le milieu de précipitation pendant une durée comprise entre 15 mn et 10 heures après la fin du mélange quand la valeur du pH de précipitation est comprise entre 2 et 6, puis à filtrer et laver le précipité et éventuellement le sécher.

30 10- Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que, le pH du milieu de précipitation est contrôlé à une valeur supérieure à 6, ledit milieu est maintenu au dit pH pendant une durée comprise entre 15mn et 10 heures, après la fin du mélange.

11- Procédé de fabrication selon la revendication 9 ou 10 caractérisé en ce que le précipité récupéré est calciné à une température supérieure à 500°C.

12- Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la calcination est réalisée en atmosphère réductrice.

13- Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la calcination est réalisée en atmosphère non réductrice.

40 14- Procédé selon l'une des revendications 9 à 13, caractérisé en ce que le contrôle du pH du milieu de précipitation est réalisé par addition d'un composé basique.

15- Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que les ions phosphates et le composé basique sont ajoutés simultanément, dans la solution de sels solubles de terres rares.

45 16- Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que la solution de sels solubles de terres rares est ajoutée dans la solution contenant des ions phosphates, le composé basique étant ajouté simultanément à ladite addition de solution de terres rares.

17- Procédé selon l'une des revendications 9 à 16, caractérisé en ce que les ions phosphates sont sous forme d'une solution de phosphate d'ammonium.

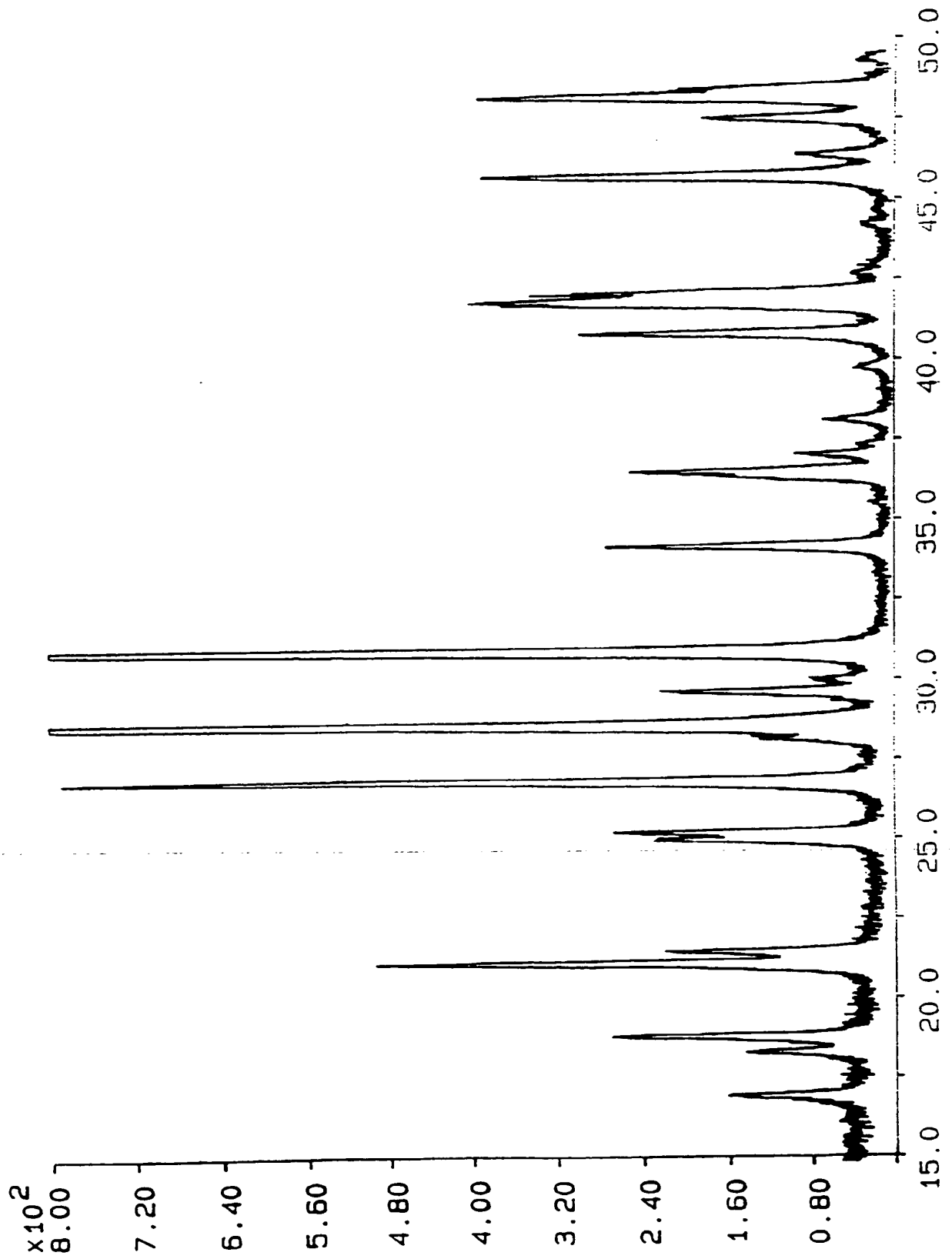
50 18- Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que le phosphate d'ammonium est le phosphate diammonique ou phosphate monoammonique.

19- Procédé selon l'une des revendications 9 à 16, caractérisé en ce que les ions phosphates sont sous forme d'acide phosphorique.

20- Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le composé basique est un hydroxyde d'ammonium.

55 21- Procédé selon l'une des revendications 9 à 20, caractérisé en ce que la concentration en terres rares, exprimée en oxyde de terres rares, dans la solution est comprise entre 0,01 mole/l et 2 mole/l.

22- Procédé selon l'une des revendications 9 à 21, caractérisé en ce que le sel soluble de terres rares est un nitrate, chlorure, acétate, carboxylate de terres rares.





Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 40 0181

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A, D	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 6, no. 94 (C-105)(972) 2 Juin 1982 & JP-A-57 023 674 ( NICHIA DENSHI KAGAKU K.K. ) 6 Février 1982 * abrégé *	1	C09K11/81 C01B25/45
A, D	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 82 (C-481)(2929) 15 Mars 1988 & JP-A-62 218 477 ( MITSUBISHI ELECTRIC CORP. ) 25 Septembre 1987 * abrégé *	1, 9	
A	EP-A-0 199 200 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) * page 3, ligne 19 - ligne 29 *	1	
A, D	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 233 (C-304)(1956) 19 Septembre 1985 & JP-A-60 090 287 ( MITSUBISHI DENKI K.K. ) 21 Mai 1985 * abrégé *	9	
A, D	US-A-3 507 804 (ROPP) * revendication 1 *	9	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
A	GB-A-2 124 243 (MITSUBISHI DENKI K.K.) * exemple 1 *	9	C09K C01F C01B
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche BERLIN		Date d'achèvement de la recherche 12 MAI 1992	Examinateur CLEMENT J-P.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons A : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503.02 (P0402)